



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Off nl gungsschrift**  
⑩ **DE 198 47 569 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 11 D 17/00**  
C 11 D 1/83

②① Aktenzeichen: 198 47 569.1  
②② Anmeldetag: 15. 10. 1998  
④③ Offenlegungstag: 20. 4. 2000

**DE 198 47 569 A 1**

⑦① **Anmelder:**  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② **Erfinder:**  
Aßmann, Georg, Dr., 41363 Jüchen, DE;  
Sandkühler, Peter, Dr., 41812 Erkelenz, DE; Larson,  
Bernd, Dr., 41812 Erkelenz, DE; Schnepf-Hentrich,  
Kathrin, Dr., 40595 Düsseldorf, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ **Phosphonathaltige Granulate**

⑤⑦ In Wasch- und/oder Reinigungsmitteln können Granulate eingesetzt werden, die 0,5 bis 25 Gew.-% Phosphonat sowie 20 bis 80 Gew.-% Tensid enthalten. Derartige Granulate enthalten vorzugsweise als tensidische Komponente Aniontenside und zusätzlich zu den bislang genannten Komponenten Wasser sowie mindestens eine anorganische Substanz. Nützlich sind die Granulate insbesondere, wenn sie Basiswasch- oder Reinigungsmitteln nachträglich zugemischt werden, denen auch Bleichmittelgranulate nachträglich zugemischt werden. Allgemein führt die durch die nachträgliche Zumischung erreichte Vermeidung der gemeinsamen Verarbeitung der Phosphonate bzw. der Bleichmittel mit den anderen Waschmittelkomponenten zu einem besseren Primärwaschvermögen. Erfindungsgemäße Granulate können aus einer wäßrigen Lösung des Phosphonats sowie einer wäßrigen Lösung eines Tensids oder einer Tensidvorstufe unter Verwendung einer anorganischen Trägerkomponente durch gemeinsame Granulation und ggf. Trocknung hergestellt werden, wobei die flüssigen Komponenten entweder vor dem Einbringen in den Granulationsraum gemischt werden oder getrennt voneinander in den Granulationsraum eingesprüht werden.

**DE 198 47 569 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft granulare Wasch- und Reinigungsmittel mit hoher Schüttdichte, die Peroxyverbindungen als Bleiche sowie Phosphonate enthalten. Insbesondere betrifft die Erfindung solche Waschmittel in denen einem Basiswaschmittel weitere Granulate zugemischt werden. Darüber hinaus betrifft die Erfindung insbesondere solche Granulate, die Phosphonat enthalten.

Üblicherweise werden besonders empfindliche Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, insbesondere thermisch unbeständige Verbindungen, Waschmitteln nach der Herstellung der Basiswaschmittel zugesetzt. Solche thermisch wenig belastbaren Verbindungen sind beispielsweise die in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Enzyme und Duftstoffe. Insbesondere bei Enzymen ist es verbreitet, diese in Form von Granulaten den vorkonfektionierten Wasch- bzw. Reinigungsmitteln zuzumischen. Hierbei ist die Granulatform auch erwünscht, da so Enzymstäube vermieden werden, die bei nicht sachgemäßer Anwendung zu Schleimhautreizungen führen können.

Es kann jedoch auch aus anderen Gründen erwünscht sein, einzelne Wasch- und Reinigungsmittelkomponenten in Granulatform zur Verfügung zu stellen. Mit der Steigerung der Schüttgewichte von Waschmitteln in den letzten Jahren, waren beispielsweise Probleme mit der Löslichkeit dieser Mittel verbunden. Durch die hohe Kompaktheit des Korns und die relativ hohen Tensidgehalte insbesondere solcher Mittel, die extrudiert werden, welche gegenüber herkömmlichen Granulaten eine wesentlich kleinere Oberfläche aufweisen, kann das angewendete Mittel in Abhängigkeit von den gewählten Tensidkombinationen eine langsamere Lösegeschwindigkeit als klassische Pulver aufweisen. Aus der Sicht der Verbrauchers äußert sich diese Verzögerung in einer subjektiv schlechteren Löslichkeit. Diese unerwünschte Löseverzögerung wird unter anderem dadurch ausgelöst, daß eine Reihe praxisüblicher anionischer und nichtionischer Tenside und vor allem entsprechender Tensidmischungen bei der Auflösung in Wasser zur Ausbildung von Gelphasen neigen. Derartige Vergelungen können bereits bei Tensidgehalten von 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, also bei durchaus in Wasch- oder Reinigungsmitteln üblichen Tensidmengen auftreten. Die Neigung zur Ausbildung von Gelen nimmt erfahrungsgemäß auch mit der immer kompakter werdenden Kornstruktur der Teilchen zu.

Die deutsche Patentanmeldung DE 195 19 139 schlägt zur Lösung des Konflikts zwischen hohem Verdichtungsgrad des einzelnen Korns, insbesondere des Extrudats, auf der einen Seite und der gleichwohl geforderten raschen und insbesondere vergelungsfreien Wiederauflösbarkeit des fertigen Wasch- oder Reinigungsmitteln in wäßrigen Flotten vor, teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel mit einem Schüttgewicht oberhalb 600 g/l, welche anionische und/oder nichtionische Tenside in Mengen von mindestens 15 Gew.-% enthalten, derart zu gestalten, daß mindestens zwei verschiedene granulare Komponenten eingesetzt werden, von denen mindestens eine extrudiert und mindestens eine nicht extrudiert ist, wobei der Tensidgehalt der extrudierten Komponente einschließlich der Seifen maximal 15 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige extrudierte Komponente, betragen soll. Weitere Tensidbestandteile des fertigen Wasch- oder Reinigungsmittels werden durch eine oder mehrere nicht-extrudierte Komponente(n) in das Mittel eingebracht.

Ein Verfahren zur Herstellung solcher nicht extrudierter Tensidgranulate, insbesondere Anionentensidgranulate, wird in dem Europäischen Patent EP-B-683 814 beschrieben. Nach diesem Verfahren wird eine Anionentensidsäure sowie eine wäßrige alkalische Lösung mit hohem Treibgasdruck in einen Granulier- und Trocknungsraum versprüht und die anschließende Granulierung gewünschtenfalls unter Zumischung weiterer Feststoffe und unter gleichzeitiger Trocknung durchgeführt.

In dem Europäischen Patent EP-B-707 632 wird zur Verbesserung der Auflösungseigenschaften von Mitteln hoher Schüttdichte und insbesondere hohem Tensidgehalt ein Granulat vorgeschlagen, welches 33-55 Gew.-% Anionentensid, 30-50 Gew.-% Zeolith und 2-25 Gew.-% Carbonat enthält, wobei insbesondere der Einsatz von Zeolith P in diesen Granulaten ein schnelles Dispergieren der Teilchen in Wasser fördert.

Die Mischung granularer Komponenten, die polymere Polycarboxylate enthalten, mit Granulaten, die Tenside, Builder sowie anorganische Salze enthalten, wird in dem Patent EP-B-658 189 beschrieben. Diese Mittel weisen im Vergleich zu solchen Mitteln, bei denen das polymere Polycarboxylat nicht in vom Basiswaschmittel getrennter Form vorliegt, Vorteile in der Inkrustationsinhibierung auf.

Auch die nachträgliche Zumischung von Bleichmitteln zu einem Basiswaschmittel ist lange bekannt. So werden beispielsweise in der Patentanmeldung WO 96/22355 Waschmittel beschrieben, die aus mindestens zwei verschiedenen granularen Komponenten bestehen müssen, wobei eine der Komponenten das Basiswaschmittel darstellt, welches Tenside, Builder und gegebenenfalls weitere Wirksubstanzen enthält, und die andere Komponente das Bleichmittel zu Verfügung stellt. Der Sinn der getrennten Bleichmittelgranulate besteht dabei darin, die Lagerstabilität des Bleichmittels Natriumpercarbonat zu erhöhen.

Jetzt wurde gefunden, daß es im Hinblick auf das Primärwaschvermögen von Waschmitteln, die Phosphonat enthalten, von Vorteil ist, wenn Phosphonate in Form von Granulaten einem Basiswaschmittel zugemischt werden. Insbesondere bei Mitteln, die aus einem Basiswaschmittel bestehen, dem auch ein Bleichmittelgranulat zugemischt wird, zeigen sich dabei Vorteile bei der Entfernung bleichbarer Anschmutzungen.

Eine erster Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend Granulate zum Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 0,5-25 Gew.-% Phosphonat und 20-80 Gew.-% Tensid enthalten.

Phosphonate im Sinne der Erfindung sind solche, die übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln sind. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Als Aminoalkanphosphonate kommen dabei vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Es liegt ebenfalls vorzugsweise als Natriumsalz vor. Das Dinatriumsalz reagiert neutral, das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9).

Phosphonat ist dabei in dem Granulat zu 0,5-25 Gew.-%, bevorzugt zu 5-20 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 8-15 Gew.-%, enthalten. Höhere Gehalte an Phosphonat stellen zwar aus technischer Sicht kein Problem dar, sind jedoch

im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht erwünscht, da ein Vorteil des Einsatzes der erfindungsgemäßen Granulate in Wasch- und Reinigungsmitteln in der leichteren Zudosierung des Phosphonats besteht. In Granulaten mit sehr hohem Phosphonat-Gehalt, insbesondere über 50 Gew.-%, wird dieser Vorteil zunehmend aufgehoben. Ein besonders geringer Phosphonat-Gehalt ist in diesen Granulaten insbesondere dann von Vorteil, wenn über die Zumischung der Granulate auch der Tensidgehalt des Waschmittels gesteuert werden soll. Die tensidhaltigen Granulate können insbesondere dann auch zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens von Waschmitteln hoher Schüttdichte eingesetzt werden, wenn die Granulate lediglich Aniontensid enthalten, während in den anderen Komponenten die Niotenside enthalten sind, da über die getrennte Zumischung der tensidhaltigen Phosphonat-Granulate, eine Gelbildung beim Auflösen verhindert werden kann.

Grundsätzlich besteht ein Vorteil des Einsatzes solcher Granulate darin, daß die enthaltenen Phosphonate unter schonenden Bedingungen granuliert werden können, während die Inhaltsstoffe des Basiswaschmittels, das nach gängigen Verfahren, wie Sprühtrocknung oder Preßagglomeration, insbesondere Extrusion, hergestellt wird, bei ihrer Verarbeitung erheblichen, insbesondere thermischen und mechanischen, Belastungen ausgesetzt sind. Auch kann so der enge Kontakt der Phosphonate mit anderen, unter Verarbeitungsbedingungen chemisch aggressiven Waschmittelinhaltsstoffen vermieden werden, der insbesondere bei der gemeinsamen Verarbeitung in Preßagglomerationsverfahren unvermeidbar ist. Besonders empfindlich sind hier die Aminoalkanphosphonate. Aus diesem Grund enthalten die Granulate in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ausschließlich Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, wobei in einer speziellen Variante der Erfindung DTPMP als einziges Phosphonat enthalten ist, das in den erfindungsgemäßen Granulaten insbesondere in Mengen von 5–20 Gew.-% enthalten ist.

In den erfindungsgemäßen Granulaten sind weiterhin Tenside enthalten, wobei bevorzugt mindestens ein Aniontensid als tensidische Komponente enthalten ist. Prinzipiell geeignet sind dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenen Tenside, wobei Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate und Ester von  $\alpha$ -Sulfosäuren zu den besonders bevorzugt eingesetzten Aniontensiden gehören. Anstelle oder neben diesen Aniontensiden können jedoch auch Niotenside in den Compounds enthalten sein. Sind Aniontenside in den Granulaten enthalten, so werden in einer bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung der Granulate die jeweiligen Aniontensidsäuren in Form wäßriger Lösungen oder Pasten eingesetzt. Dabei sind die Tenside in den Granulaten zu 20–80 Gew.-%, bevorzugt zu 30–75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt, insbesondere wenn ausschließlich Aniontenside enthalten sind, zu 35–60 Gew.-%, enthalten.

Weiter enthalten die Granulate üblicherweise Wasser, das als Restwassergehalt aus der Herstellung der Granulate zurückbleibt, dabei beträgt der Wassergehalt jedoch in der Regel unter 10 Gew.-%, bevorzugt unter 5 Gew.-%.

Daneben können die erfindungsgemäßen Compounds (Granulate) auch noch anorganische Bestandteile enthalten. Bevorzugte Compounds enthalten zumindest einen anorganischen Bestandteil. Diese anorganischen Bestandteile nehmen neben ihrer Funktion als Waschmittelinhaltsstoff in den Compounds oft auch eine Trägerfunktion wahr bzw. reduzieren die Klebrigkeit solcher Compounds. Geeignete anorganische Trägerkomponenten sind dabei Substanzen, wie sie in Wasch- und Reinigungsmitteln üblicherweise als Builder eingesetzt werden. Dazu zählen amorphe oder kristalline Alkalisilicate bzw. Schichtsilicate und Zeolithe. Als Träger bevorzugte Zeolithe sind dabei die Zeolithe A, P, X, Y und Mischungen davon, wobei in einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung zumindest ein Teil des eingesetzten Zeoliths, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% und bevorzugt sogar der gesamte Zeolith vom Faujasit-Typ ist. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith vom Faujasit-Typ" alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden. Neben dem Zeolith X sind erfindungsgemäß also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen erfindungsgemäß einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist. Weitere anorganische Bestandteile der Granulate können darüber hinaus Alkalisulfate und -carbonate sein, wobei Alkalicarbonate vorzugsweise dann enthalten sind, wenn auch Aniontenside in den Granulaten enthalten sind. Diese anorganischen Bestandteile sind in den Granulaten bevorzugt in Mengen kleiner 50 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 40 Gew.-% enthalten, wobei insbesondere Carbonate bevorzugt nur in Mengen kleiner 30 Gew.-% enthalten sind. Erfindungsgemäß auch bevorzugt ist der gemeinsame Einsatz von Zeolith und Soda als Träger, wobei das Gewichtsverhältnis von Zeolith zu Soda aus dem Bereich 1 : 5 bis 5 : 1, besonders bevorzugt aus dem Bereich 1 : 2 bis 2 : 1, gewählt wird.

Hergestellt werden die Phosphonat-Granulate dadurch, daß eine wäßrige Lösung des Phosphonats sowie eine wäßrige Paste eines Tensids oder einer Tensidvorstufe unter Verwendung einer anorganischen Trägerkomponente gemeinsam granuliert und vorzugsweise gleichzeitig getrocknet werden, wobei die flüssigen Komponenten entweder vor dem Einbringen in den Granulationsraum gemischt werden oder getrennt voneinander in den Granulationsraum eingesprüht werden.

Dabei kann die Granulation in jeder beliebigen Apparatur, die dazu geeignet ist, stattfinden; bevorzugt wird die Granulation jedoch in einer batchweise oder kontinuierlich laufenden Wirbelschicht durchgeführt. Es ist insbesondere bevorzugt, das Verfahren kontinuierlich in der Wirbelschicht durchzuführen. Dabei werden die flüssigen Zubereitungen über Ein- oder Mehrwegdüsen oder über mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht.

Werden die Tenside in Form wäßriger Zubereitungen der Aniontensidsäuren eingesetzt, so ist es bevorzugt, die Sprühneutralisation der Aniontensidsäure gleichzeitig mit der Granulation durchzuführen. In diesem Fall wird eine Lösung des Neutralisationsmittels als weitere flüssige Komponente versprüht.

Die Trägerkomponente, sowie gegebenenfalls vorhandene weitere Feststoffe, werden entweder pneumatisch über Blasleitungen eingestaubt, wobei die Zugabe entweder vor der Verdüsung der flüssigen Komponenten oder gleichzeitig mit diesen erfolgt, oder als Lösung bzw. Suspension im Gemisch mit den Flüssigkeiten. Dabei erfolgt die Mischung der flüssigen Bestandteile entweder vor der Verdüsung oder unmittelbar in der Düse. Die Anordnung der Düse bzw. der Düsen und die Sprührichtung kann beliebig sein, solange eine im wesentlichen gleichmäßige Verteilung der flüssigen Komponenten in der Wirbelschicht erreicht wird.

Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von mindestens 0,4 m. Insbesondere sind Wirbelschicht-Apparate bevorzugt, die eine Bodenplatte mit einem Durchmesser zwischen 0,4 und 5 m, beispielsweise 1,2 m oder 2,5 m besitzen. Es sind jedoch auch Wirbelschicht-Apparate geeignet, die eine Bodenplatte mit einem größeren Durchmesser als 5 m aufweisen. Als Bodenplatte wird vorzugsweise eine Lochbodenplatte oder eine Conidurplatte (Handelsprodukt der Firma Hein & Lehmann, Bundesrepublik Deutschland) eingesetzt. Vorzugsweise

wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Wirbelluftgeschwindigkeiten zwischen 1 und 8 m/s und insbesondere zwischen 1,5 und 5,5 m/s durchgeführt.

Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorteilhafterweise über eine Größenklassierung der Granulate. Diese Klassierung kann beispielsweise mit einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei vorzugsweise zwischen 80 und 400°C, insbesondere zwischen 90 und 350°C. Die Wirbelluft kühlt sich durch Wärmeverluste und durch die Verdampfungswärme der Bestandteile des Lösungsmittels ab. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Temperatur der Wirbelluft etwa 5 cm oberhalb der Bodenplatte 60 bis 120°C, vorzugsweise 70 bis 100°C. Die Luftaustrittstemperatur liegt vorzugsweise zwischen 60 und 120°C, insbesondere unterhalb 100°C.

Bei der Wirbelschichtgranulation läßt sich der Wassergehalt der Produkte nahezu beliebig einstellen. Erfindungsgemäß werden Bedingungen eingestellt, unter denen sich Granulate bilden, die einen Wassergehalt von maximal 10 Gew.-% aufweisen. Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt grundsätzlich gleichzeitig mit der Granulation in der Wirbelschicht eine Trocknung.

Erfolgt der Austrag aus der Wirbelschicht, wie in der EP-B-0 603 207 beschrieben, gegen einen Sichterluftstrom, so werden durch diese Klassierung staubfreie Granulate erhalten, d. h. die Korngrößen der Teilchen liegen über 0,2 mm. Erfindungsgemäß bevorzugte Granulate haben einen  $d_{50}$ -Wert zwischen 0,4 und 2,0 mm. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Kornanteil, der größer 2,0 mm ist, zurückgeführt. Dieser Grobkornanteil kann entweder nach Mahlen der Wirbelschicht als feste Komponente zugesetzt werden oder er wird erneut gelöst und in die Wirbelschicht eingesprüht.

Bei der erfindungsgemäßen Granulation kann zur Aufrechterhaltung des Wirbelgranulationsprozesses kontinuierlich ein Bepuderungsmittel, vorzugsweise Zeolith, besonders bevorzugt Zeolith A, X, Y oder P, in die Wirbelschicht eingebracht werden. Diese Bepuderungsmittel vermindern bei der Granulation die Klebrigkeit der feuchten Granulatkörner zusätzlich und fördern somit die Verwirbelung und die Trocknung zum gewünschten Produkt. Die Teilchengröße des Bepuderungsmittels liegt dabei unter 100 µm und die so erhaltenen Granulate enthalten dann zwischen 1 und 4 Gew.-% des Bepuderungsmittels. Für die Herstellung von Granulaten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann diese Variante vorteilhaft sein, sie ist zur Ausführung der Erfindung jedoch nicht zwingend erforderlich.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein granulares Wasch- und/oder Reinigungsmittel mit einem Schüttgewicht oberhalb 700 g/l, enthaltend eine Peroxyverbindung als Bleiche sowie Phosphonat, wobei es zu mindestens 60 Gew.-% aus einem Basiswaschmittel besteht, dem nachträglich Granulate zugemischt werden, wobei unter diesen Granulaten, solche sind, die das Peroxybleichmittel enthalten, und solche erfindungsgemäßen Granulate, die Phosphonat enthalten.

Unter granularen oder teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln werden im Rahmen der Erfindung vorzugsweise solche verstanden, die keine staubförmigen Anteile und insbesondere keine Teilchengrößen unterhalb von 200 µm aufweisen. Insbesondere sind derartige Teilchengrößenverteilungen bevorzugt, welche zu mindestens 90 Gew.-% Teilchen mit einem Durchmesser von mindestens 400 µm aufweisen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittel zu mindestens 70 Gew.-%, vorteilhafterweise zu mindestens 80 Gew.-% und mit besonderer Bevorzugung darüber bis hin zu 100 Gew.-% aus kugelförmigen (perlenförmigen) Teilchen mit einer Teilchengrößenverteilung, welche mindestens 80 Gew.-% Teilchen zwischen 0,8 und 2,0 mm aufweist.

Dabei bestehen die granularen Wasch- und/oder Reinigungsmittel zu mindestens 60 Gew.-% aus einem Basiswaschmittel, das mittels gängiger Technologien hergestellt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dieses Basiswaschmittel in einem Preßagglomerationsverfahren, insbesondere einem Extrusionsverfahren, hergestellt. Die Herstellung solcher Basiswaschmittel wird beispielsweise in dem Europäischen Patent EP-B-0 486 592 und der Patentanmeldung WO 98/12299 beschrieben. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung macht das Basiswaschmittel weniger als 80 Gew.-% des fertigen Produktes aus, wobei der Rest zu 100 Gew.-% aus zugemischten Komponenten besteht.

Dabei können diese zugemischten Komponenten neben dem Phosphonat-Granulat beliebige Inhaltsstoffe haben, wobei es jedoch bevorzugt ist, neben den erfindungsgemäßen Granulaten, auch solche anderer empfindlicher Wasch- und/oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe zuzumischen.

Bei dem zugemischten Phosphonat-Granulat, das in diesen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln enthalten ist, handelt es sich dabei um eines der oben beschriebenen Granulate. Solche Granulate sind in dem Waschmittel vorzugsweise zu 0,5–10 Gew.-% enthalten, wobei insbesondere ein Gehalt von 1–5 Gew.-% besonders bevorzugt ist.

Es wurde gefunden, daß die Zumischung solcher Granulate zu einer Verbesserung im Primärwaschvermögen führt. Dabei wurde überraschenderweise beobachtet, daß es in solchen Mitteln, die sowohl HEDP als auch DTPMP enthalten, von Vorteil ist, wenn diese beiden Bestandteile ebenfalls in getrennten Komponenten vorliegen. Ein synergistischer Effekt, den diese beiden Phosphonate in Verbindung mit polymeren Polycarboxylaten auf die inkrustationsinhibierende Wirkung ausüben, ist bereits aus der Patentanmeldung EP-A-291 869 bekannt. Jetzt wurde gefunden, daß die Verwendung von HEDP und DTPMP zusammen mit Bleichmitteln dann zu besonders guten Ergebnissen im Primärwaschvermögen führt, wenn alle drei Bestandteile in getrennten Komponenten in das Waschmittel eingebracht werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist daher in dem Basiswaschmittel 0,01–5 Gew.-% Hydroxyalkanphosphonat enthalten, und das in dem zugemischten Phosphonat-Granulat enthaltene Phosphonat ist ein Aminoalkanphosphonat, wobei im resultierenden Mittel das Gewichtsverhältnis von Hydroxyalkanphosphonat zu Aminoalkanphosphonat im Bereich 5 : 1 – 1 : 5 liegt.

Als Peroxybleichmittel, die dem Basiswaschmittel in einer bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung als Granulate zugemischt werden, sind dabei sämtliche Verbindungen einsetzbar, die "aktiven" Sauerstoff enthalten. Von besonderem Interesse sind dabei Natriumperborat und Natriumpercarbonat, aber auch organische Percarbonsäuren. Ein in den

Waschmitteln der vorliegenden Erfindung bevorzugt eingesetztes Bleichmittel ist Natriumpercarbonat. Die eingesetzten Natriumpercarbonat-Granulate können dabei auf jedem beliebigen Weg erhalten werden, wobei bevorzugt solche Granulate eingesetzt werden, wie sie in der Patentanmeldung WO 96/22355 beschrieben sind. Diese Granulate enthalten das Percarbonat zu mindestens 75 Gew.-% und werden in den erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln bevorzugt in Mengen von 10 bis 25 Gew.-% eingesetzt.

Als weitere dem Basiswaschmittel bevorzugt nachträglich zugemischte Bestandteile sind Enzymgranulate, Duftstoffe sowie andere temperaturempfindliche Wasch- und/oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe zu nennen.

Es folgt nun eine detaillierte Beschreibung der sonstigen möglichen Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel.

Wichtige Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel und Inhaltsstoffe, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind Tenside, insbesondere Aniontenside, die wenigstens in Mengen von 0,5 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Mitteln bzw. erfindungsgemäß hergestellten Mitteln enthalten sein sollten. Hierzu zählen insbesondere Sulfonate und Sulfate, aber auch Seifen.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise  $C_9$ - $C_{13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

Geeignet sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die  $\alpha$ -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch  $\alpha$ -Sulfonylierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die  $\alpha$ -sulfonylierten Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind  $\alpha$ -Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkylsulfate und  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_7$ - $C_{21}$ -Alkohole, wie 2-Methylverzweigte  $C_9$ - $C_{11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten  $C_8$ - bis  $C_{18}$ -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht.

Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside bzw. die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbernsteinsäuresalze eingesetzt werden.

Die anionischen Tenside (und Seifen) können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Die anionischen Tenside sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bzw. werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten bzw. eingesetzt.

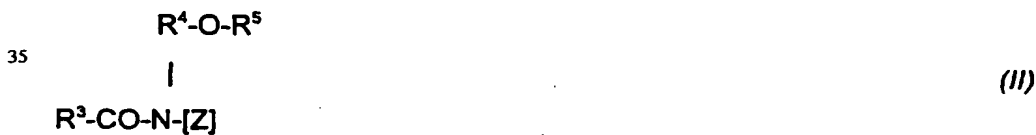
Neben den anionischen Tensiden und den kationischen, zwitterionischen und amphoteren Tensiden sind vor allem nichtionische Tenside bevorzugt.

- Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxyfate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können – wie oben beschrieben – auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.
- Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub>, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl – die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann – zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

- Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R<sup>1</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht:



- Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



- in der R<sup>3</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>4</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>5</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

- Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.
- Als Niotenside sind C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO bevorzugt, während als Bindemittel – wie oben beschrieben – vor allem höher ethoxylierte Fettsäuremethylester vorteilhaft sind. Insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuremethylester mit 10 bis 12 EO können sowohl als Tenside als auch als Bindemittel eingesetzt werden.

- Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

- Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In

Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkoholtris-sulfate und -ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 03 061. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen.

Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 und WO95-A-/19955 beschrieben werden.

Außer den Tensiden gehören vor allem die anorganischen und organischen Buildersubstanzen zu den wichtigsten Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A, X und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith Y sowie Mischungen aus A, X, Y und/oder P. Eine derartige Mischung aus Zeolith A und Zeolith X befindet sich beispielsweise unter der Bezeichnung Vegobond AX® (Fa. Condea Augusta S.p.A.) im Handel. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Triphosphosphate. Ihr Gehalt im allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Triphosphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen. Vorzugsweise werden diese Säuren, wenn sie im erfindungsgemäßen Vorgemisch eingesetzt und nicht nachträglich zugemischt werden, wasserfrei eingesetzt.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar



sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30 000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO-A-92/18542, WO-A-93/08251, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 und WO-A-95/20608 bekannt. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

- 10 Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4 524 009, US 4 639 325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silikathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

- 15 Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/20029 beschrieben.

- 20 Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen und gemessen gegen Polystyrol-Standard). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000 (gemessen gegen Polystyrol-Standard).

Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten liegt im üblichen Rahmen und beträgt vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%.

- Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

- 35 Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird. Ebenfalls geeignet sind auch oxidierte Oligosaccharide gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018.

- 40 Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

- Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Glucosäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

- Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

- Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, oder Mischungen aus diesen mit amorphen Silikaten; insbesondere werden Alkalicarbonat und amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt – falls es nicht als Buildersubstanz eingesetzt werden soll, im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%, ansonsten darüber.

- 65 Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze wie Sulfate und Chloride in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze.

Zur Herabsetzung des pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln können auch saure Salze oder leicht alkalische



Salze eingesetzt werden. Bevorzugt sind hierbei als Säuerungskomponente Bisulfate und/oder Bicarbonate oder die obengenannten organischen Polycarbonsäuren, die gleichzeitig auch als Buildersubstanzen eingesetzt werden können. Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von Citronensäure, welche entweder nachträglich zugemischt (übliche Verfahrensweise) oder – in wasserfreier Form – im festen Vorgemisch eingesetzt wird.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetythyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukosyluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE-A-196 16 693 und DE-A-196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO-A-94/27970, WO-A-94/28102, WO-A-94/28103, WO-A-95/00626, WO-A-95/14759 und WO-A-95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonem, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Auch Oxireduktasen sind geeignet.

Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere  $\alpha$ -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und  $\beta$ -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Zusätzlich zu Phosphonaten können die Mittel noch weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), der Metaborsäure (HBO<sub>2</sub>) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>).

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

# DE 198 47 569 A 1

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

## Beispiele

### Herstellung der Phosphonat-Granulate

Eine wäßrige Phosphonat-Lösung (Dequest 2066®; 32 Gew.-% Aktivsubstanz; Fa. Solutia) wurde bei 50°C mit einer Aniontensidpaste (Maranil A55®; 55 Gew.-% Aktivsubstanz; Fa. Henkel) gemischt und im Vorlagegefäß homogen gehalten. Durch eine Zweistoffdüse (Fa. Schlich, Typ 941) wurde das Gemisch in einen Wirbelschichtgranulator mit 400 mm Bodendurchmesser gesprüht und unter Zugabe von Zeolith X (Wessalith XD®; Fa. Degussa) und Soda (Fa. Matthes & Weber) bei Bedingungen gemäß Tabelle 1 granuliert.

Tabelle 1

Verfahrensparameter

	E1	E2
Bodenlufttemperatur [°C]	155	135
Wirbellufttemperatur [°C]	90	90
Zuluft [m³/h]	700	720
Durchsatz an Flüssigkeit [kg/h]	18	17

Es wurden Compounds mit Zusammensetzungen entsprechend Tabelle 2 erhalten. Die in dem kontinuierlichen Verfahren erhaltenen Produkte waren staubfrei, der Wassergehalt und das Schüttgewicht waren über die Verweildauer in der Wirbelschicht steuerbar.

Tabelle 2

Zusammensetzung der Compounds (die Mengenanteile beziehen sich jeweils auf wasserfreie Aktivsubstanz)

	G1	G2
Aniontensid [Gew.-%]	44,9	45,4
Phosphonat [Gew.-%]	13,6	13,6
Zeolith X [Gew.-%]	18,7	18,4
Natriumcarbonat [Gew.-%]	18,5	18,0
Wasser [Gew.-%]	4,3	4,6
Korngrößenverteilung [Gew.-%]		
> 1,6 mm	1,1	0,8
> 1,0 mm	22,5	32,8
> 0,8 mm	37,9	40,0
> 0,6 mm	31,5	22,9
> 0,4 mm	6,9	3,5
> 0,2 mm	0,1	-
Schüttgewicht [g/l]	520	530

Die Korngrößenverteilung wurde direkt am Austrag der Wirbelschicht gemessen, eine Grobkornabsiebung erfolgte nicht. Die erhaltenen Granulate waren nicht klebrig, rieselfähig und lösten sich schnell auf.

#### Waschmittel

Es wurden erfindungsgemäße Waschmittel hergestellt, indem zuerst ein Basiswaschmittel in einem Extrusionsverfahren zubereitet wurde, zu dem anschließend die Phosphonatgranulate, Bleichmittelgranulate, sowie Enzym- und TAED-Granulate zugemischt wurden.

Die resultierenden Waschmittel enthielten 16 Gew.-% einer 3 : 1-Mischung aus Natriumalkylbenzolsulfonat und Fettalkoholsulfat, 5 Gew.-% Fettalkoholethoxylat, 0,7 Gew.-% Seife, 25 Gew.-% Zeolith NaA, 7 Gew.-% organische Co-builder (polymere Polycarboxylate, Citrat), 3 Gew.-% Soda, 17 Gew.-% Natriumpercarbonat, 7 Gew.-% TAED, 2,0 Gew.-% Enzymgranulate und sonstige Hilfsstoffe. Daneben enthielten die resultierenden Waschmittel Phosphonate gemäß Tabelle 3 und auf 100 Gew.-% Wasser, Salze und sonstige in geringen Mengen eingesetzte Waschmittelinhaltsstoffe (z. B. Entschäumer, Farbstoffe).

Die Vergleichsbeispiele wurden auf dem gleichen Weg erhalten, wobei jedoch keine Phosphonat-Granulate eingesetzt wurden, sondern das enthaltene Phosphonat bereits im Basiswaschmittel mit extrudiert wurde.

Tabelle 3

Phosphonatgehalt der hergestellten Waschmittel (Der Gehalt in [Gew.-%] bezieht sich grundsätzlich auf das gesamte Waschmittel).

Phosphonat	Einbringung	E1	E2	E3	V1	V2/3/4
HEDP	Basiswaschmittel		0,5	0,8		0,8
DTPMP	Basiswaschmittel				0,8	
DTPMP	zugemischtes Granulat	0,8	0,3	0,3		

HEDP: 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat

DTPMP: Diethylenetriaminpentamethylenphosphonat

Die Prüfung der Primärwaschkraft dieser Mittel erfolgte unter praxisnahen Bedingungen in Haushaltswaschmaschinen. Hierzu wurden die Maschinen mit 3,0 kg sauberer Füllwäsche und 0,5 kg Testgewebe beschickt, wobei das Testgewebe zum Teil mit üblichen Testanschmutzungen imprägniert war. Waschbedingungen: Leitungswasser von 16°d (äquivalent 160 mg CaO/l), eingesetzte Waschmittelmenge pro Mittel und Maschine (76 g), 40°C bzw. 60°C-Waschprogramm (inklusive Aufheizphase), Flottenverhältnis (kg Wäsche : Liter Waschlauge im Hauptwaschgang) 1 : 5,7, dreimaliges Nachspülen mit Leitungswasser, Abschleudern und Trocknen.

Als Anschmutzungen wurden 80 verschiedene, übliche Anschmutzungen aus den Bereichen Fett-Pigment-Kosmetik, bleichbare Anschmutzungen und enzymespezifische Anschmutzungen verwendet. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Waschversuche dargestellt. Es ist in den einzelnen Gruppen jeweils angegeben, bei wieviel Anschmutzungen das jeweilige Mittel das bessere Ergebnis lieferte. Alle angegebenen Werte sind Mittelwerte aus 5 Einzelbestimmungen.

Tabelle 4

## Ergebnisse der Primärwaschversuche

(++: Anzahl der Anschmutzungen bei denen das erfindungsgemäße Mittel bessere Ergebnisse als das Vergleichsbeispiel lieferte;

--: Anzahl der Anschmutzungen bei denen das erfindungsgemäße Mittel schlechtere Ergebnisse lieferte;

=: Anzahl der Anschmutzungen bei denen beide Mittel vergleichbare Ergebnisse lieferten).

	Temperatur [°C]	Fett-Pigment- Kosmetik				bleichbare Anschmutzungen				enzymsspezifische Anschmutzungen				alle Anschmutzungen			
		++	--	=	Σ	++	--	=	Σ	++	--	=	Σ	++	--	=	Σ
E1 gegen V1	40	2	1	45	48	1	1	18	20	1	0	11	12	4	2	74	80
	60	1	1	46	48	4	-	16	20	2	1	9	12	7	2	71	80
	Σ	3	2	91	96	5	1	34	40	3	1	20	24	11	4	145	160
E1 gegen V2	40	2	2	44	48	1	-	19	20	-	-	12	12	3	2	75	80
	60	1	-	47	48	7	-	13	20	1	-	11	12	9	-	71	80
	Σ	3	2	91	96	8	-	32	40	1	-	23	24	12	2	146	160
E2 gegen V3	40	6	-	21	27	2	-	20	22	-	-	17	17	8	-	58	66
	60	1	1	25	27	4	-	18	22	-	-	17	17	5	1	60	66
	Σ	7	1	46	54	6	-	38	44	-	-	34	34	13	1	118	132
E3 gegen V4	40	2	0	24	26	1	0	21	22	1	0	17	18	4	0	62	66
	60	0	0	26	26	5	0	17	22	0	0	18	18	5	0	61	66
	Σ	2	0	50	52	6	0	38	44	1	0	35	36	9	0	123	132

Die erfindungsgemäßen Mittel E1 und E2 waren den Vergleichsmitteln (V1 und V2/3) in allen drei untersuchten Anschmutzungskategorien überlegen. Diese Überlegenheit zeigte sich insbesondere bei einer Waschtemperatur von 60°C, war aber auch schon bei 40°C deutlich erkennbar. Insbesondere bei den bleichbaren Anschmutzungen zeigten sich die Vorteile der nachträglichen Zumischung des Phosphonats deutlich. Die Differenzierung in V2-V4 erfolgte, um sichtbar zu machen, welche Untersuchungen in der gleichen bzw. verschiedenen Testreihen durchgeführt wurden. Quervergleiche zwischen den verschiedenen Testreihen sind nur bedingt möglich, da die Anschmutzungen hier unterschiedlicher Qualität sein können.

## Patentansprüche

1. Granulat zum Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 0,5–25 Gew.-% Phosphonat und 20–80 Gew.-% Tensid enthält.
2. Granulat zum Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als tensidische Komponente mindestens ein Aniontensid und zusätzlich Wasser sowie mindestens eine anorganische Substanz enthält.
3. Granulat nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es Zeolith als Trägersubstanz enthält, wobei vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% des Zeolith vom Faujasit-Typ sind.
4. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat 5–20 Gew.-% Aminoalkanphosphonat enthält und durch Wirbelschichtgranulation hergestellt wird.
5. Verfahren zur Herstellung eines Phosphonat-Granulats, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Lösung des Phosphonats sowie eine wäßrige Paste eines Tensids oder einer Tensidvorstufe unter Verwendung einer anorganischen Trägerkomponente gemeinsam granuliert und vorzugsweise gleichzeitig getrocknet werden, wobei die flüssigen Komponenten entweder vor dem Einbringen in den Granulationsraum gemischt werden oder getrennt voneinander in den Granulationsraum eingesprüht werden.
6. Verfahren zur Herstellung eines Phosphonat-Granulats nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Wirbelschichtgranulation hergestellt wird.
7. Verfahren zur Herstellung eines Phosphonat-Granulats nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühneutralisation der Aniontensidsäure gleichzeitig mit der Granulation stattfindet.
8. Granulares Wasch- und/oder Reinigungsmittel mit einem Schüttgewicht oberhalb 700 g/l, enthaltend eine Peroxyverbindung als Bleiche sowie Phosphonat, dadurch gekennzeichnet, daß es zu mindestens 60 Gew.-% aus einem Basiswasch- und/oder Reinigungsmittel besteht, dem nachträglich Granulate zugemischt werden, wobei unter diesen Granulaten, solche, die das Peroxybleichmittel enthalten, und solche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 sind.

# DE 198 47 569 A 1

9. Granulares Wasch- und/oder Reinigungsmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5–10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, eines Phosphonat-Granulats enthält, welches 0,5–25 Gew.-% Phosphonat und 20–80 Gew.-% Tensid enthält.

10. Granulares Wasch- und/oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Basiswasch- und/oder Reinigungsmittel 0,01–5 Gew.-% Hydroxyalkanphosphonat enthalten ist, und daß das in dem zugemischten Phosphonat-Granulat enthaltene Phosphonat ein Aminoalkanphosphonat ist, wobei im resultierenden Mittel das Gewichtsverhältnis von Hydroxyalkanphosphonat zu Aminoalkanphosphonat im Bereich 5 : 1 – 1 : 5 liegt.

11. Verfahren zur Herstellung eines granularen Wasch- und/oder Reinigungsmittels mit einem Schüttgewicht oberhalb 700 g/l, enthaltend eine Peroxyverbindung als Bleiche sowie Phosphonat, dadurch gekennzeichnet, daß einem Basiswaschmittel nachträglich ein Granulat, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, zugemischt wird.

12. Verfahren zur Herstellung eines granularen Wasch- und/oder Reinigungsmittels nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Basiswasch- und/oder Reinigungsmittel durch Preßagglomeration hergestellt wird.

13. Verfahren zur Herstellung eines granularen Wasch- und/oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß dem Basiswasch- und/oder Reinigungsmittel zusätzlich zu dem Phosphonat-Granulat auch ein Granulat, das die Peroxybleiche enthält, nachträglich zugemischt wird.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -